

Untersuchung der Lagerfähigkeit von Geruchsproben

Förderkennzeichen: BWE 20002

C. J. Richter

IMA Richter & Röckle Freiburg

Kurzbeschreibung des Forschungsergebnisses.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde die Veränderung der Geruchsstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Lagerzeit der Proben systematisch untersucht. Die Untersuchungen fanden an zehn typischen geruchsemitierenden Anlagen statt:

1. Anlage zum Vergären von Bioabfällen
2. Anlage zur Kompostierung von Bioabfällen
3. Anlage zur Herstellung von Hart-PVC
4. Anlage zur Beschichtung von Dachbahnen mittels Bitumen
5. Anlage zur Herstellung von Polyamid-Granulat
6. Eisengießerei
7. Anlage zur Produktion von Vitamin B
8. Anlage zur Produktion von Schokolade
9. Anlage zur Herstellung von Pressspanplatten
10. Anlage zur Haltung von Mastschweinen (orientierend)

Neben der olfaktometrischen Analyse wurde der Gesamtgehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff mittels FID ermittelt. Ferner kam an einigen Anlagen eine elektronische Nase zum Einsatz.

Die wichtigsten Ergebnisse werden im folgenden aufgeführt.

1. Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Lagerzeit

Akzeptiert man – in Analogie zur Norm DIN EN 13725 – eine Abweichung von 20% bei der Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration, so lassen sich aus den Untersuchungen folgende Konsequenzen ableiten:

- Die Proben der zehn untersuchten Anlagen waren, bis auf die Proben aus der Eisengießerei, 6 Stunden haltbar. Innerhalb dieser Zeit änderte sich die mittlere Geruchsstoffkonzentration der Proben um weniger als 20%.

- Mindestens 24 Stunden haltbar waren:
 - Proben, deren Geruchsstoffe aus Vergärungsprozessen oder anderen fermentativen Prozessen stammen (Vergärungsanlagen, Anlage zur Herstellung von Vitamin B). Teilweise traten bei diesen Proben sogar geringe Konzentrationszunahmen auf. Hierfür könnten organische Schwefelverbindungen verantwortlich sein, die bei Vergärungsprozessen entstehen.
 - Proben aus einer Schokoladenproduktion.
 - Proben aus einer Anlage zum Lackieren von Karosserieteilen (Lösemittel).
- Weniger als 24 Stunden haltbar waren Proben aus folgenden Produktionsbetrieben:
 - Gießerei
 - Pressspanherstellung
 - Bitumenverarbeitung
 - PVC-Folienherstellung
 - Kompostierungsanlage

Die Gründe hierfür können vielschichtig sein. Je nach Anlage dürften vor allem chemische Reaktionen sowie Adsorptionseffekte, in geringerem Maß auch Diffusionseffekte durch die Beutel hierfür verantwortlich sein.

- Im allgemeinen sind Proben, die auf der Reingasseite von Abluftreinigungsanlagen entnommen wurden, besser lagerfähig als Rohgasproben. Wahrscheinlich werden die reaktiven und adsorptiven Komponenten beim Durchströmen der Abluftreinigungsanlage zuerst abgebaut, so dass die im Reingas verbleibenden Geruchsstoffe stabiler sind.
- Die Untersuchungen zeigen, dass sich die Geruchsstoffkonzentration unter Einfluss von Sonnenlicht bereits innerhalb weniger Stunden ändern kann. Dies gilt auch für Proben, die unter sonstigen Bedingungen mindestens 6 Stunden haltbar waren.
- Die von uns untersuchten Proben mit niedrigeren Geruchsstoffkonzentrationen waren nicht länger haltbar als Proben mit hohen Geruchsstoffkonzentrationen.

2. Ergebnisse der chemisch-analytischen Methoden

- Die Untersuchungen zeigen, dass aus dem FID-Signal nicht auf die Haltbarkeit der Geruchsstoffproben geschlossen werden kann. D.h., eine Abnahme oder Zunahme des FID-Signals ist nicht gleichbedeutend mit einer Abnahme oder Zunahme der Geruchsstoffkonzentration.
- Eine elektronische Nase (System MOSES II) wurde an vier Anlagen eingesetzt. Die *qualitative* Änderung der Probenzusammensetzung mit zunehmender Lagerzeit konnte von den elektronischen Nasen in drei von vier Fällen gut detektiert werden. Die Wiederfindungsrate als Maß der *quantitativen* Veränderung war in zwei Fällen vergleichbar: Sie war in der Abluft aus der Schokoladenproduktion sowie im Rohgas der Vita-

min-B-Produktion vergleichsweise gut zwischen Geruch und Sensorsignalen korreliert. Dies gilt in gleicher Weise für die Korrelation zwischen Geruch und FID-Signal. Bei der Bioabfall-Vergärung sowie dem Schweinemastbetrieb konnten im vorliegenden Fall keine Zusammenhänge gefunden werden.

3. Einfluss des Beutelmaterials auf die Haltbarkeit der Proben

Exemplarische Untersuchungen wurden mit drei Beutelmaterialien durchgeführt. Sie führten zu folgenden Ergebnissen:

- Nalophan ist als Material für Probenahmebeutel gut geeignet, sofern die Materialstärke mindestens 20 µm beträgt. Die Diffusion aufgrund von Undichtigkeiten beträgt weniger als 5% Prozent pro Tag. Auf eine sorgfältige Fertigung der Beutel ist zu achten.
- Die von uns untersuchten Lindebeutel zeigten weniger gute Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich einer Verfälschung durch Eigengeruch.
- Tedlar-Beutel können für Geruchsproben geeignet sein, sofern sie vor der ersten Benutzung mehrmals gespült werden.

Welche Fortschritte ergeben sich für die Wissenschaft und/oder Technik durch die Forschungsergebnisse?

Bisher waren keine systematischen Kenntnisse darüber vorhanden, welche Lagerzeit zwischen Probenahme und Analyse noch hingenommen werden kann, ohne dass es zu einer signifikanten Verfälschung des Messergebnisses kommt. Teilweise findet man in den Regelwerken und Richtlinien widersprüchliche Angaben.

So wird in der VDI-Richtlinie 3881 eine Lagerzeit von bis zu 24 Stunden als hinnehmbar angesehen. Diese Richtlinie stammt aus dem Jahr 1981 und stützt sich ausschließlich auf chemisch-analytische Untersuchungen. In der Geruchsimmissions-Richtlinie von 1998, die in den meisten Bundesländern Bestandteil der Zulassung von Messinstituten gemäß §§ 26, 28 BImSchG ist, wird eine „umgehende“ Analyse nach der Probenahme gefordert. Hingegen steht im Entwurf zur europäischen Norm DIN EN 13725 (1999) eine Lagerzeit von „maximal 30 Stunden“, obwohl auch dort – wegen fehlender systematischer Untersuchungen – Zweifel an dieser Lagerzeit geäußert werden.

Die von uns durchgeführten Untersuchungen wurden systematisch mit der Methode der Olfaktometrie durchgeführt, so dass keine Analogieschlüsse aus chemisch-analytischen Methoden gezogen werden müssen. Die Ergebnisse können somit direkt für praktische Fragestellungen angewandt werden.

Die Untersuchungen zeigen, dass in den meisten Fällen eine Lagerzeit von 6 Stunden zwischen Probenahme und Auswertung vertretbar ist. Bis zu 24 Stunden haltbar sind hingegen nur Proben aus ausgewählten Anlagen (siehe Ausführungen im vorherigen Abschnitt).

Ferner stellte sich heraus, dass aus dem FID-Signal nicht auf die Haltbarkeit der Geruchsstoffproben geschlossen werden kann. Eine Abnahme oder Zunahme des FID-Signals ist nicht gleichbedeutend mit einer Abnahme oder Zunahme der Geruchsstoffkonzentration, so dass diese Methode zur Überprüfung der Haltbarkeit ausscheidet.

Der Einsatz einer elektronischen Nase wurde an vier Anlagen untersucht. Die elektronische Nase war in der Lage, *qualitative Veränderungen* des Geruchs recht gut wiederzugeben. In diesem Bereich werden elektronische Nasen bisher üblicherweise eingesetzt (Unterscheidung verschiedener Aromen, Detektierung verdorbener Lebensmittel u.ä.). Eine *quantitativ* befriedigende Korrelation mit der Geruchsstoffkonzentration deutete sich nur an zwei Anlagen an. Aus diesem Grund sind die Unsicherheiten derzeit noch zu hoch, um aus dem Sensorsignal auf die Haltbarkeit von Geruchsproben zu schließen.

Weitere Erkenntnisse ergaben sich hinsichtlich des zu verwendenden Beutelmaterials sowie zur Art des Transports von Proben (lichtgeschützter Transport bei lichtdurchlässigem Beutelmateriale).

Welche Empfehlungen ergeben sich aus dem Forschungsergebnis für die Praxis?

Die Untersuchungen zeigen, dass in den meisten Fällen eine Lagerzeit von 6 Stunden zwischen Probenahme und Auswertung vertretbar ist. Diese Lagerzeit erlaubt die Analyse von ca. 6 Proben, falls die beprobte Anlage nur etwa eine Stunde vom Labor entfernt ist und alle Proben der Anlage innerhalb von ca. 2 Stunden entnommen werden können. In der Praxis bedeutet dies, dass ein bis maximal zwei Emissionsquellen einer nahe gelegenen Anlage beprobt werden können und die Betriebszustände der Anlage keine großen zeitlichen Schwankungen aufweisen.

Bis zu 24 Stunden haltbar sind nur Proben aus ausgewählten Anlagen (siehe Ausführungen in den vorherigen Abschnitten).

Für alle untersuchten Anlagen sind im Forschungsbericht die Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der Lagerzeit graphisch dargestellt. Zusätzlich ist in den Graphiken der 95%-Vertrauensbereich für die Wiederfindungsraten angegeben. Hieraus können Schlüsse für Anwender oder für die Erstellung von VDI-Richtlinien gezogen werden. Denkbar ist die Anwendung eines „Zuschlag-Faktors“, falls die Proben über einen längeren Zeitraum gelagert wurden. Je nachdem, wie konservativ die Geruchsstoffkonzentrationen abgeschätzt werden sollen, können zur Berechnung des Zuschlag-Faktors die mittlere Wiederfindungsrate oder der untere Vertrauensbereich herangezogen werden.

- Die Untersuchungen zeigen ferner, dass sich die Geruchsstoffkonzentration unter Einfluss von Sonnenlicht bereits innerhalb weniger Stunden ändern kann. Dies gilt auch für Proben, die unter sonstigen Bedingungen mindestens 6 Stunden haltbar waren. Falls die Proben nicht unmittelbar nach der Entnahme analysiert werden, sollten sie daher unbedingt lichtgeschützt transportiert werden.

- Aus dem FID-Signal kann nicht auf die Haltbarkeit der Geruchsstoffproben geschlossen werden. D.h., eine Abnahme oder Zunahme des FID-Signals ist nicht gleichbedeutend mit einer Abnahme oder Zunahme der Geruchsstoffkonzentration, so dass diese Methode zur Überprüfung der Haltbarkeit ausscheidet.
- Auch der Einsatz elektronischer Nasen erscheint derzeit noch nicht geeignet, um Aussagen zur Haltbarkeit oder zur Geruchsstoffkonzentration zu treffen.
- Wasserdampf-Kondensation an den Beutelwandungen sollte vermieden werden. Falls eine Vorverdünnung mit trockener Luft nicht in Frage kommt, sollte der Beutel einmal mit Probenluft gefüllt und wieder entleert werden, bevor er endgültig befüllt wird. Hierdurch bildet sich eine erste Schicht von adsorptiven Geruchsmolekülen an den Beutelwandungen.
- Nalophan ist als Material für Probenahmebeutel gut geeignet, sofern die Materialstärke mindestens 20 µm beträgt. Die Diffusion aufgrund von Undichtigkeiten beträgt dann weniger als 5% Prozent pro Tag. Auf eine sorgfältige Fertigung der Beutel ist zu achten.
- Die von uns untersuchten Lindebeutel zeigten weniger gute Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich einer Verfälschung durch Eigengeruch.
- Tedlar-Beutel können für Geruchspuren geeignet sein, sofern sie vor der ersten Benutzung mehrmals gespült werden.

Folgende Argumente sprechen weiterhin für eine umgehende Analyse der Proben nach der Probenahme:

- Falls die Proben im Labor ausgewertet werden, zeigt sich erst Stunden später, welche Geruchsstoffkonzentrationen an der Anlage vorlagen. Treten z.B. hohe oder außergewöhnlich niedrige Werte auf, kann man der Ursache oft nicht mehr nachgehen.
- Jeder Transport birgt Risiken. Beutel können z.B. platzen, wenn die Höhenunterschiede während der Fahrt zu groß sind. Defekte Beutel werden oft erst im Labor entdeckt.
- Betreiber und Behörden können sich nicht vor Ort ein Bild über ein funktionierendes Analysen-System (Olfaktometer, Probanden) machen.

Da üblicherweise nicht mehr als 6 Proben innerhalb von 6 Stunden analysiert werden können, besitzen zeitversetzte Analysen weiterhin nur orientierenden Charakter.